



TITLE:

Studies on the Phase Transformation in
Barium Orthoferrate, $\text{BaFeO}[3\text{-X}]$ and
Related Magnetic Properties(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Mori, Saburo

CITATION:

Mori, Saburo. Studies on the Phase Transformation in Barium Orthoferrate, $\text{BaFeO}[3\text{-X}]$
and Related Magnetic Properties. 京都大学, 1970, 理学博士

ISSUE DATE:

1970-05-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213409>

RIGHT:

氏 名	森 三 郎 もり さぶ ろう
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 315 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 45 年 5 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	Studies on the Phase Transformation in Barium Orthoferrate, BaFeO_{3-x}, and Related Magnetic Properties (バリウム・オルソフェレート BaFeO _{3-x} における相転移と関連する磁氣的性質の研究)
論 文 調 査 委 員	(主 査) 教授 浅井健次郎 教授 長谷田泰一郎 教授 可知祐次 教授 高田利夫

論 文 内 容 の 要 旨

Barium Orthoferrate, BaFeO_{3-x} ($0 < x < 1$) は酸素含有量およびその生成法に従って幾つかの結晶形の存在することが知られている。しかし、それらの各相の出現には速度論的要因もあり、かなり複雑で、純粋な相の形で確認することも困難であったため、全般を総括する確定的結果は得られていなかったし、その磁氣的性質も殆んど調べられていなかった。

申請者の論文は二部より成るが、その第一部においては先づ各相出現のための条件を精密におさえ、それらの結晶の単一相を作成して結晶構造を決定し、結晶形と組成酸素量との関係を明らかにすると共に、申請者等のグループで考案した新しい化学分析法を用いて、このような酸素量の変化に応じて鉄イオンでの $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{4+}$ の変換が起っていることを明らかにした。以下にこれを少し詳しく説明する。

(1) BaFeO_{3-x} の各結晶形のうち六方晶系の BaTiO₃ と同じ構造の六方晶系型は、組成酸素量の広い範囲で安定であるが、それ以外の結晶形は酸素含有量に従って、ペロボスカイト格子を基本とする幾つかの構造を持つ。

六方晶系型	BaFeO _{2.63-2.95}	(Fe ⁴⁺ : 26-90%)
三斜晶系Ⅰ型	BaFeO _{2.50}	(Fe ⁴⁺ : 0%)
三斜晶系Ⅱ型	BaFeO _{2.62-2.67}	(Fe ⁴⁺ : 24-33%)
菱面体系Ⅰ型	BaFeO _{2.61-2.62}	(Fe ⁴⁺ : 22-24%)
菱面体系Ⅱ型	BaFeO _{2.61-2.62}	(Fe ⁴⁺ : 22-24%)
立方晶系型	BaFeO _{2.82-2.88}	(Fe ⁴⁺ : 63-76%)
正方晶系型	BaFeO _{2.75-2.82}	(Fe ⁴⁺ : 50-63%)

(2) 三斜晶系や菱面体系の場合のように、多くの酸素欠陥をもつペロボスカイト的格子は、立方系からの偏位を示し、そのような格子を安定化するために超格子構造をとる。そしてそれらを O₂, N₂, 空気などの雰囲気中で加熱すると、酸化或は還元の結果として、結晶形の変換が起る。これは X 線により確認

するほか、示差熱分析および熱重量分析による連続観察によって裏付けられている。

論文第二部においては、このようにして得られた純粋相の各々について磁氣的性質を測定し、それが Fe^{3+} , Fe^{4+} イオンの濃度によって著しく影響されることを明らかにすると共に、幾つかの興味ある実験事実を提示している。即ち Fe^{4+} の最も多い (90.5%) Hexagonal な $\text{BaFeO}_{2.95}$ について、磁化の温度変化を見ると、190°K 附近に sharp な peak が観察される。その大きさは外場と共に増加するが、約 6000 Oe で飽和する傾向を示す。一方、この結晶の格子常数の温度変化を観測しても、このような磁気異常の観測される温度範囲で何等の構造的変化もなく、a 軸および c 軸は 100°K から 300°K の範囲でほぼ直線的に変化するだけである。含有酸素量の低下、即ち Fe^{4+} の減少に従ってこの peak は急激に低下すると共に漸次低温側に移動し、同時にその存在も不明確となる。これにつれて Curie 点 T_c も低下し、 Fe^{4+} が 60% (total Fe に対して) 以下では antiferromagnetic となる。

その他の相に関しても、その磁氣的性質の温度依存性を種々の Fe^{4+} の濃度の試料について測定し新しい結果を得ている。

これらは、何れも興味ある事実であり、しかもそれらが、夫々固有の結晶構造を持った純粋相の示す性質として提示されており、今後この方面の研究に寄与する重要な資料となるであろう。

論文審査の結果の要旨

アルカリ土金属と遷移金属とを含む酸化物は、屢々ペロボスカイト構造をとり、その中で遷移金属イオンが、高い Valence state を示すことが知られているが、バリウム、オルソフェレートでも鉄イオンが 4 価の状態でないかと推論される実験事実も幾つか報告されている。このような Fe^{4+} の存在するものの磁氣的性質がどのようなものであるかは、大いに興味ある問題であるが、この点については今まであまり知られていない。それはこの物質が酸素含有量に従って幾つかの結晶形を示し、かつその生成条件が複雑であるため、これを純粋な相として得ることが困難であり、特に Fe^{4+} のいろいろの濃度の試料を得るための、再現性ある方法を確立することが困難であったためと考えられる。

申請者は論文第一部において、 $\text{BaFeO}_{2.50}$ から $\text{BaFeO}_{2.95}$ に至る酸素含有量の範囲において、各相出現の条件を、結晶作製にあたっての雰囲気、焼結条件および熱処理温度を精密に押えることによって明らかにし、これによって得られた純粋相について構造解析を行なっている。

その概略をのべると、先づ Hexagonal Form は、 $\text{BaFeO}_{2.63-2.95}$ に亘る、広い酸素含有率の範囲で存在し、その a 軸および c 軸の長さは、実験誤差の範囲内で Fe^{4+} の濃度減少につれて直線的に増加する。この間後に述べる磁氣的性質の転換 (Ferro \rightleftharpoons Antiferro) の起る濃度において、何ら注目すべき変化は認められず、これは特徴的新事実としてとり上げられる。他の 6 つの結晶型はペロボスカイト構造を基礎として、Trichinic I は $\text{BaFeO}_{2.50}$, Trichinic II は $\text{BaFeO}_{2.62-2.67}$, Rhombohedral の I と II は何れも $\text{BaFeO}_{2.61-2.62}$, Tetragonal は $\text{BaFeO}_{2.75-2.82}$, Cubic は $\text{BaFeO}_{2.82-2.88}$ の範囲で存在する。そしてこれらは酸素含有量の変化に応じて互に変り得る。

たとえば、Trichinic I は酸素雰囲気中で加熱すると 320°C 以上で酸化により徐々に Trichinic II に移るが、500°C 以上では還元されて元の I に戻る。そして 720°C 以上で再び徐々に酸化が始まり約 800°C 以上

で Hexagonal Form へ移行する。このような珍しい相変化の姿は、構造的把握以外に熱重量分析および示差熱解析による連続観測によっても把握されている。其の他の Form, Trichinic II および Tetragonal から出発したときについても、 O_2 , N_2 および空気中での測定を克明に追跡して、その相変化の様態を明らかにしている。

Trichinic および Rhombohedral Form のように多くの酸素欠陥を持つ構造では、このような結晶格子を安定化するために超格子構造をとっていることが明らかにされた。単結晶を作ることができないため、粉末図形における微弱な廻折線までとり入れて詳細に検討し、各相の構造に関する信頼度の高い結果を得ている。これは前述の如く結晶生成条件を厳密に押えて、純粋な相の試料を得てはじめて可能になったことで、この結果は高く評価される。

このように単一純粋相を得た上で論文第二部では、夫々の相の磁氣的性質を明らかにしている。それは Fe^{3+} , Fe^{4+} のイオン濃度によって著しく変化するのであるが、一番 Fe^{4+} の濃度の高い Hexagonal の $BaFeO_{2.95}$ では約 $190^{\circ}K$ で磁化の強さに鋭いピークが認められる。 Fe^{4+} イオン濃度の減少と共にこのピークの高さは急激に低下すると共に不明瞭になり、同時に T_c も低くなってゆく。 Fe^{4+} が大体 60% 以下になると結晶は Ferro から Antiferro へと転換する。しかし、これは前述の如く結晶構造の変化を伴わない点、注目すべき現象であって、温度依存性および Fe^{4+} の濃度依存性の両方共に異常は認められない。

其の他の相に関しても、その磁氣的性質の温度依存性を種々の Fe^{4+} の濃度の試料について測定し新しい結果を得ている。これらの事実は特に、夫々固有の結晶構造を持った単一相の性質として確認されたことにも高い価値が認められ、今後のこの方面の研究に寄与する所が多い。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。